Dampfdruckmessungen an dem System H_2SO_4/SO_3 bei Temperaturen zwischen 20 und 40° C.

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität

vorgelegt von

WALTER MEINS
aus Hamburg

Hamburg 1939

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Hansischen Universität
auf Antrag von Herrn Professor Dr. H. H. Schlubach.

Hamburg, den 17. Dezember 1938.

Prof. Dr. Paul Raethjen, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck: Hansischer Gilden-Verlag, Hamburg 11, Admiralitätstraße 33/36

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. R e m y vom Juni 1936 bis Mai 1938 im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität ausgeführt.

Herrn Professor Dr. H. R e m y sage ich für die gütige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank.

Hamburg, im November 1938.

Walter Meins.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. Einleitung 7

II. Versuchsteil 9
A. Herstellung des Oleums 9
B. Meßapparatur 11
C. Meßverfahren 15
D. Messungen 15

III. Besprechung der Versuchsergebnisse 20

IV. Zusammenfassung 25

Kurven 27

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548128_0259

Remy und Behre[1] hatten zuerst gefunden, daß, wenn man Schwefelsäurenebel aus Oleum von verschiedenen Konzentrationen abbläst und die Nebel nach dem Abblasen mit Wasserdampf sättigt, die Absorbierbarkeit derselben eine Abhängigkeit von der Konzentration des zu ihrer Erzeugung verwendeten Oleum zeigt. Trägt man die Absorbierbarkeit der Nebel in Abhängigkeit von der Konzentration des Oleum in ein Koordinatensystem ein, so zeigt die Absorbierbarkeit bei einer Konzentration, die etwa der Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure entspricht, eine nach unten gerichtete scharfe Spitze.

Wilke[2] konnte das bestätigen. Gleichzeitig stellte er fest, daß auch in der Kurve der Teilchenradien in Abhängigkeit von der Konzentration im gleichen Konzentrationsbereich eine Spitze nach unten auftritt. Er fand ferner, daß die Sedimentationskurven der Schwefelsäurenebel eine Besonderheit aufweisen, wenn zu ihrer Erzeugung Oleum mit einer Konzentration von 45, 71 und 81% freiem SO_3 verwandt wurde.

Die für die Messungen von Remy und Mitarbeitern benutzten Nebel wurden aus dem Oleum bei einer Temperatur von 20° C abgeblasen. In einer Versuchsreihe betrug die Temperatur des Oleum 40° C. Auch bei dieser Meßreihe zeigten sich die gleichen Effekte.

Remy vermutete, daß ein Zusammenhang bestände zwischen dem Dampfdruck des zur Erzeugung der Nebel benutzten Oleum und der Absorbierbarkeit der Schwefelsäurenebel. Dampfdruckmessungen, die einen genaueren Verlauf der Dampfdruckkurve des Oleum zu ermitteln gestatten, liegen nur bei höheren Temperaturen vor. Die ersten Dampfdruckmessungen an rauchender Schwefelsäure wurden von Knietsch[3] ausgeführt. Seine Messungen beginnen bei einer Konzentration von 30% SO_3 und bei einer Temperatur von 35° C. Bei dieser Temperatur und auch bei 40° C hat er nur einige Punkte gemessen. Später hat McDavid[4] den Dampfdruck von Oleum bestimmt. Seine Messungen beginnen erst bei 40° C und sind nur für ein Konzentrationsgebiet von 0 bis 42,5% durchgeführt worden. Sollte nun die Vermutung, daß ein Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der Absorbierbarkeit besteht, geprüft werden, so mußte der Dampfdruck des Oleum bei den Temperaturen, bei denen die Nebel aus dem Oleum abgeblasen wurden, bestimmt werden, also bei 20 und bei 40° C. Der besseren Übersicht wegen wurden die Dampfdrucke bei einigen dazwischenliegenden Temperaturen, nämlich bei 25, 30 und 35° C ebenfalls bestimmt.

---

[1] H. Remy und C. Behre: Kolloid-Z. 71, 129 (1935).
[2] H. Wilke: Dissertation, Hamburg 1938.
[3] R. Knietsch: Ber. 34, 4111 (1901).
[4] J. W. McDavid: Journ. Soc. Chem. Ind. 48, T. 57 (1924).

Da bei den Versuchen von R e m y und Mitarbeitern stets Oleum in flüssiger Form zum Abblasen der Nebel benutzt wurde und zwar in den Fällen, in denen die Flüssigkeit bei den Versuchstemperaturen instabil war, im unterkühlten Zustand, wurde der Hauptwert auf die Dampfdruckmessungen an den flüssigen Systemen gelegt. Es wurden aber zur Ergänzung auch die Dampfdrucke der festen und der nicht vollkommen flüssigen Systeme bestimmt. Da sich bei den Versuchen zeigte, daß verschiedene Werte für den Dampfdruck bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration des Oleum erhalten wurden, je nachdem, ob bei steigender oder bei abnehmender Temperatur gemessen wurde, wurden alle Messungen systematisch sowohl bei steigender wie bei sinkender Temperatur durchgeführt.

Die bei steigender Temperatur ausgeführten Messungen beziehen sich in den meisten Fällen nicht auf den flüssigen bzw. auf den nicht vollkommen flüssigen Zustand des Oleum. Es sei aber schon hier erwähnt, daß für die Differenz der Dampfdrucke nicht die Verschiedenheit der Aggregatzustände, sondern andere Umstände maßgebend sind, die im Anschluß an die Versuchsergebnisse besprochen werden.

II. Versuchsteil.

A. HERSTELLUNG DES OLEUM.

Größter Wert wurde auf die Reinheit der zu den Messungen verwandten rauchenden Schwefelsäure gelegt.

Das von der Firma Schering-Kahlbaum unter der Bezeichnung „Rauchende Schwefelsäure rein" in verschiedenen Konzentrationen gelieferte Oleum war stets mit geringen Mengen Schwefeldioxyd verunreinigt und deshalb für meine Messungen nicht brauchbar. Remy und Mitarbeiter haben aus diesem Grunde bei ihren Messungen das Schwefeldioxyd mit geringen Mengen Chromtrioxyd entfernt. Für meine Messungen mußte ein anderer Weg zur Beseitigung des Schwefeldioxyds eingeschlagen werden. Es erwies sich als zweckmäßig, verschieden zu verfahren, je nach der Konzentration des Oleum, dessen Dampfdruck gemessen werden sollte.

Die niederen Konzentrationen stellte ich auf folgende Weise her: Schwefeltrioxyd wurde aus 80%igem Oleum, das nach der angegebenen Methode von Remy und Seemann[5] schwefeldioxydfrei gemacht worden war, abgeblasen und in einer Kohlendioxyd-Methylalkohol-Kältemischung kondensiert. Den hierzu benutzten Apparat zeigt die Abbildung 1.

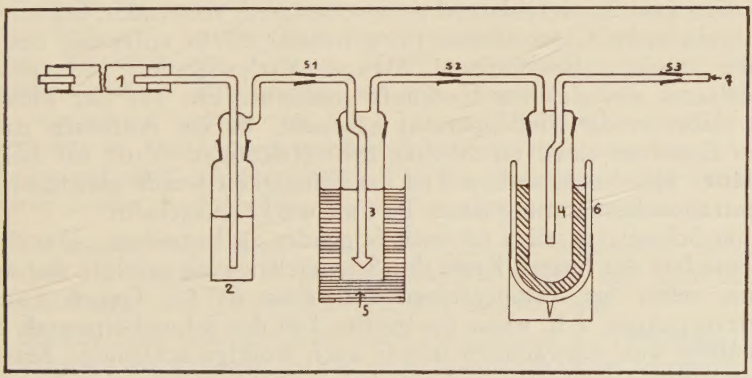


Abbildung 1
Apparatur zur Darstellung von reinem Schwefeltrioxyd.

[5] H. Remy und W. Seemann: Kolloid-Z. 72, S. 9 (1935).

Luft als Trägergas wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe durch die Apparatur gesogen. Sie passierte zunächst das Rohr 1, das mit Calciumchlorid und Natronkalk gefüllt war. Dabei wurde sie vom Kohlendioxyd befreit und vorgetrocknet. Sie gelangte dann in die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Drechselsche Waschflasche 2, wo sie intensiv getrocknet wurde. Von hier aus trat der Luftstrom in die mit Oleum gefüllte Waschflasche 3, die mit einem Siebkonus G 1 aus gefrittetem Glase versehen war (vgl. Remy und Seemann, a. a. O., S. 17). Die Waschflasche 3 befand sich in einem Wasserbad, das während des Abblasens erhitzt wurde, erstens, um das Oleum flüssig zu erhalten, zum anderen aber, um eine möglichst große Beladung der Luft mit Schwefeltrioxyd zu erreichen. In dem nun folgenden Kondensationsgefäß 4, das sich im Kältebad befand, kondensierte sich das reine Schwefeltrioxyd. Über den Schliff S 3 und das Rohr 7 führte die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft betrug etwa 5 Blasen pro Sekunde.

War die erforderliche Menge Schwefeltrioxyd kondensiert, wurde der Versuch abgebrochen. Der Schliffeinsatz von 4 wurde durch einen eingeschliffenen Glasstopfen ersetzt. Durch Wägung wurde die kondensierte Menge Schwefeltrioxyd bestimmt und dann etwas weniger als die berechnete Menge analysenreiner konzentrierter Schwefelsäure hinzugesetzt, die erforderlich war, um die gewünschte Konzentration zu erhalten. Der Glasstopfen wurde mittels Spiralfedern am Gefäß befestigt. Dann wurde die Säure aufgetaut, die Konzentration nach Treadwell[6] genau bestimmt und die Säure zu den Messungen benutzt.

Eine Prüfung auf Schwefeldioxyd (auf jodometrischem Wege) ergab in allen Fällen die Abwesenheit desselben in der so gewonnenen rauchenden Schwefelsäure.

Bei der Herstellung der drei hohen Konzentrationen des Oleum wurde anders verfahren.

Es wurde das analysenreine Schwefeltrioxyd von Schering-Kahlbaum, in dem sich kein Schwefeldioxyd nachweisen ließ, verwendet. Dieses wurde in den gelieferten Glaskölbchen (50 g Inhalt) direkt aufgetaut und dann mit der vorher berechneten Menge analysenreiner konzentrierter Schwefelsäure der gleichen Herkunft verdünnt. Ein Teil der Flüssigkeit wurde sofort in die Meßapparatur gebracht, da ein Auftauen nach erfolgtem Erstarren einen erheblichen Schwefeltrioxydverlust zur Folge gehabt hätte. Mit einem andern Teil der Flüssigkeit wurde gleichzeitig eine Konzentrationsbestimmung nach Treadwell ausgeführt.

Zum Schmelzen selbst ist noch folgendes zu bemerken: Das Schmelzen besonders der letzten Reste des Schwefeltrioxyds erfolgte nur äußerst langsam, selbst bei Temperaturen von etwa 65° C. Gegen Ende des Schmelzvorganges, d. h. wenn der größte Teil des Schwefeltrioxyds bereits geschmolzen war, schwammen immer noch wolkige schleimige Massen in der sonst klaren Schmelze, die sich bei einer Steigerung der Temperatur des Heizbades auf 80° C noch mehrere Tage hielten. Erst als ich die Temperatur auf 95° C steigerte, wickelte sich der Schmelzvorgang ziem-

[6] Treadwell: Lehrb. der analytischen Chemie, Bd. II, Leipzig 1930, S. 496.

lich schnell ab. Deshalb wurde nach dem ersten Versuch stets so verfahren, daß im Verlauf einer Stunde die Temperatur auf 95 bis 98° C gesteigert wurde. Nach spätestens einer weiteren Stunde war das gesamte Schwefeltrioxyd geschmolzen.

Von einer gleichen Erscheinung berichtet Gerding[7], ein Mitarbeiter A. Smits, beim Schmelzen einer Mischung von Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd. Er schreibt Schwefeltrioxyd ein elastisches Verhalten zu, analog den Phosphornitrilchloriden, dem Selen und dem Schwefel. Allerdings konnte das von ihm beobachtete explosionsartige Zerreißen dieser gallertartigen Massen nicht in diesem Maße von mir festgestellt werden, was auf der Abwesenheit von Schwefeldioxyd beruhen mag.

Ebenso weist Smits[8] darauf hin, daß der Schmelzpunkt von Schwefeltrioxyd sich durch mehr oder weniger weitgehenden Übergang in die von ihm als α-Modifikation bezeichnete stabilste Modifikation erheblich verschieben kann. Als höchster Schmelzpunkt wurde von Smits 95° C gefunden.

Beim Aufschmelzen des Schwefeltrioxyds ist eine gewisse Vorsicht angebracht, da das Schwefeltrioxyd bei 95° C einen Druck von 9,2 Atm. besitzt.

B. MESSAPPARATUR.

Knietsch (a. a. O.) nahm seine Messungen in einem eisernen Apparat vor, der mit einem Manometer verbunden wurde. Er spricht die Ansicht aus, daß er eine für praktische Zwecke hinreichende Genauigkeit erzielte.

Schon McDavid (a. a. O.) gibt in seiner Arbeit an, daß die Resultate von Knietsch "unsatisfactory" wären. Er arbeitete nach der Strömungsmethode. Die Methode von McDavid hat den Nachteil, daß Fehler in der Einstellung des Gleichgewichtes (z. B. durch Temperaturschwankungen) die Resultate stark beeinflussen. Daher gab ich der statischen Methode den Vorzug. Hierfür verwendete ich die folgende Apparatur, die in Anlehnung an die Arbeiten von Smits und Schoenmaker[9] sowie von Grau und Roth[10] entwickelt wurde. Sie gestattete es, die experimentellen Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit Oleum auftraten, zu überwinden. Für die besondere Ausgestaltung der Apparatur waren die folgenden Gesichtspunkte bestimmend:

1. Es mußten eine ganze Reihe Mischungen untersucht werden, so daß die Apparatur so gestaltet werden mußte, daß eine neue Beschickung ohne große Schwierigkeit möglich war.
2. Schliffe und Hähne waren nach Möglichkeit zu vermeiden, da die Dämpfe des Oleums die üblichen Hahnfette stark angreifen.

---

[7] H. Gerding: Naturw. 25, 251 (1937).
[8] A. Smits: Theorie der Komplexität und der Allotropie, Berlin 1938, S. 227.
[9] A. Smits und P. Schoenmaker: Journ. Chem. Soc. 125, 2554 (1924).
[10] R. Grau und W. A. Roth: Z. anorg. allg. Chem. 188, 173 (1930).

Zu 1. Ich versuchte zunächst, in Anlehnung an die oben erwähnten Veröffentlichungen von Smits und Roth, mit einer schlifflosen Apparatur zu arbeiten und das Oleum beim Vakuum der Quecksilberdiffusionspumpe durch ein Kältebad in das Meßgefäß meiner Apparatur zu kondensieren. Es verdampfte zunächst stürmisch das Schwefeltrioxyd. Die zurückbleibende konz. Schwefelsäure ließ sich nur äußerst schwierig und nie ohne Verlust in das Meßgefäß bringen, so daß diese Möglichkeit ausschaltete. Es war ferner nicht möglich, so oft die Apparatur neu aufzubauen, wie es für diese Versuchsreihen erforderlich gewesen wäre. Daher trat die Notwendigkeit auf, die Apparatur direkt mit dem Oleum zu beschicken und ferner zwischen Meßgefäß und Vakuumleitung einen Hahn anzubringen, der es gestattete, das Meßgefäß beliebig oft zu evakuieren. Es ist der in der Abbildung 2 gezeichnete Hahn H 2, der nun seinerseits Schwefeltrioxyddämpfen ausgesetzt war.

Da Grau und Roth (a. a. O.) angegeben hatten, daß Paraffinöl über eine verhältnismäßig lange Zeit gegen Schwefeltrioxyd beständig sei, wurden zwei Versuche angesetzt. Es wurde der Hahn H 2 mit Paraffinöl gedichtet und die Apparatur evakuiert. Schon nach kurzer Zeit wurde das Paraffinöl in die Apparatur hineingesogen. Der Hahn wurde undicht. Das gleiche geschah mit einer Mischung aus festem Paraffin und Paraffinöl. Gleichzeitig wurde ein Becherglas mit Paraffinöl und eins mit rauchender Schwefelsäure in einen Vakuumexsikkator gestellt, der an der Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde. Bereits nach einer halben Stunde war das Paraffinöl deutlich dunkel gefärbt. Beim Öffnen des Exsikkators trat ein kräftiger Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Paraffinöl war also unbrauchbar.

Es wurde dann versucht, das Paraffinöl durch Metaphosphorsäure zu ersetzen. Die Metaphosphorsäure wurde dadurch gewonnen, daß ich Phosphorpentoxyd an der Luft stehen ließ, bis eine zähflüssige Masse entstanden war. Die Prüfung an der evakuierten Apparatur ergab, daß die Metaphosphorsäure derart dünnflüssig wurde im Verlauf einiger Stunden, daß sie nicht mehr dichtete. Es liegt dies daran, daß der Hahn sich dicht oberhalb der Oberfläche des Thermostatenwassers befindet. Der Metaphosphorsäure wurde Graphit zugesetzt, bis eine sehr zähe Paste entstand. Die Prüfung ergab kein wesentlich günstigeres Resultat als vorher.

Weiter wurde konz. Schwefelsäure untersucht, auch sie ergab kein besseres Resultat, auch nicht nach Graphitzusatz.

Als gut brauchbar erwies sich schließlich folgender von mir gewählter Weg:

Der innere Teil des Hahnes H 2, das Hahnküken in der Umgebung der Durchbohrung, wurde mit Metaphosphorsäure geschmiert, während die beiden äußeren Enden, d. h. der vordere und der hintere Teil des Hahnkükens, mit Ramsayfett eingefettet wurden. Dadurch wurde vermieden, daß die Metaphosphorsäure, wenn sie erst die richtige Konsistenz hatte, nicht mehr mit der wasserdampfhaltigen Luft in Berührung stand und sich also nicht mehr verdünnen konnte. Zum anderen können die Schwefeltrioxyddämpfe nicht mehr mit irgendwelchen organischen Substanzen in Berührung kommen.

Nachdem alle diese Versuche beendet waren, wurde endgültig die folgende Apparatur benutzt (Abbildung 2):

Das zu untersuchende Oleum wurde durch das Füllrohr A in das Meßgefäß 2 gegeben. Dieses befand sich während der Füllung in einem Kältebad aus Methylalkohol und Kohlendioxyd. Das Meßgefäß wurde immer mit 12 ccm Säure beschickt, so daß nur der untere Teil des Gefäßes gefüllt war. Andere Gefäßformen hatten sich nicht bewährt, ebensowenig wie eine größere Füllung des Gefäßes, da in diesen Fällen immer nach Ent-

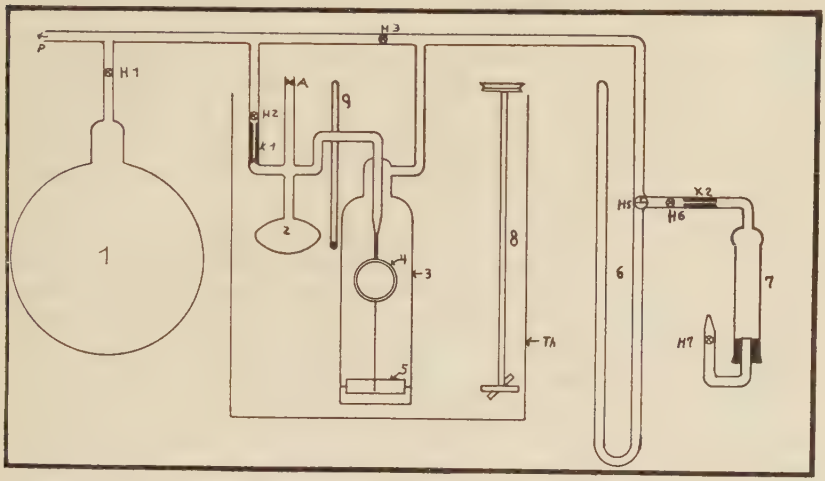


Abbildung 2: Meßapparatur.

fernung des Kältebades die Gefäße nach kurzer Zeit sprangen. Dies ist wahrscheinlich einer starken Ausdehnung des Schwefeltrioxyds beim Erwärmen zuzuschreiben.

Sofort nach der Füllung wurde das Füllrohr A ungefähr in Höhe der Kapillare K 1 abgeschmolzen. Dann wurde die Apparatur bis zum Hahn H 6 mittels einer bei P angeschlossenen Einstufenquecksilberdiffusionspumpe evakuiert und dann der Hahn H 1 geschlossen, so daß der Ballon 1 nicht mehr mit der Apparatur in Verbindung stand.

Darauf wurde durch Öffnen der Hähne H 6 und H 7 über das Calciumchloridrohr 7 soviel Luft in die Apparatur gelassen, daß ein Druck von etwa 10 mm Hg herrschte. In dem Rohr 7 war dem Calciumchlorid eine Schicht Natronkalk vorgeschaltet, damit die in den Apparat eintretende Luft vollkommen frei von Kohlendioxyd war. An das Calciumchloridrohr schloß sich ein Wattefilter an, um ein Eindringen von Schwebstoffteilchen in die Apparatur zu verhindern. Die zwischen dem Hahn H 6 und dem Calciumchloridrohr eingeschmolzene Kapillare K 2 war derart fein, daß die Luft nur sehr langsam einströmte und so eine bequeme Regulierung ermöglichte. Dies war besonders für die Kompensation bei den Messungen sehr wichtig.

War der Druck von 10 mm Hg erreicht, wurden die Hähne H 6, 7, 3, 2 geschlossen. Der Dreiweghahn H 5 wurde so gestellt, daß eine Verbindung zwischen dem Quecksilbermanometer 6, dem Außenraum des Bodensteinschen Quarzmanometers 3 und zum Hahn 6 bestand. Dann wurde die Nullstellung des Quarzmanometers abgelesen und danach das Kältebad von 2 entfernt[11]. Wenn sich das Oleum genügend erwärmt hatte, wurde der Thermostat Th so hoch mit Wasser gefüllt, daß sich die Wasseroberfläche einige Millimeter unterhalb des Hahnes H 2, aber etwa 5 cm oberhalb der Abschmelzstelle des Füllrohrs und ebenso hoch über der Verbindung zwischen Meßgefäß und dem Innenraum der Quarzspirale befand.

Die Quarzspirale 4 war in ein Glasgefäß 3 eingeschmolzen. Der Zeiger des Quarzmanometers bewegte sich vor einer in das Glasgefäß eingeschmolzenen Skala 5. Die Spitze des Zeigers wurde durch Paraffinöl gedämpft. Das Manometer, das drei Windungen hatte, wurde als Nullinstrument benutzt. Nur bei Druckunterschieden bis zu 5 mm Hg wurde der Ausschlag direkt abgelesen.

Die Ablesung erfolgte durch ein Fernrohr mit Okularmikrometer. Obgleich dies an und für sich nicht erforderlich war, da die Ausschläge auf der Skala gut beobachtet werden konnten, war es aber wesentlich genauer und auch bequemer, den Zeigerausschlag mit dem Okularmikrometer des Fernrohrs zu messen. Das Okularmikrometer wurde so eingestellt, daß ein bestimmter Teilstrich der Glasskala 5 mit dem Nullstrich des Okularmikrometers zusammenfiel.

Die Temperatur des Thermostaten Th wurde mittels des Normalthermometers 9 beobachtet. Dieses Thermometer war für die benutzten Meßpunkte mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer verglichen worden. Die Temperaturschwankung des Thermostaten betrug maximal $\pm\, {}^1/_{20}{}^\circ$ C. Ein kräftiges Rührwerk 8 sorgte für eine gute Durchmischung des Wassers.

An dem Quecksilbermanometer 6 war eine in Millimeter geteilte Spiegelglasskala angebracht, an der der Stand der Kuppen mit einer Lupe unter Schätzung der $^1/_{10}$-Millimeter abgelesen wurde. Das Glasrohr des Quecksilbermanometers war, wie überhaupt sämtliche Teile der Apparatur, sorgfältig mit rauchender Salpetersäure gereinigt worden.

Der Ballon 1 hatte den Zweck, als Vorratsvakuum bei der Messung der Abkühlungskurven zu dienen, so daß die Messungen nicht durch die Erschütterungen der Pumpe gestört wurden, was der Fall war, wenn ein Überdruck im Außenraum des Quarzmanometers mit der Pumpe ausgeglichen werden mußte.

---

[11] Die Temperaturänderung der Luft in dem Gefäß 2 infolge des Wegnehmens des Kältebades ist auf den Gesamtdruck in der Apparatur innerhalb der Fehlergrenze ohne Einfluß. Dies wurde mit Hilfe des Boyle-Mariotteschen und des Gay-Lussacschen Gesetzes berechnet.

C. MESSVERFAHREN.

Nachdem das Meßgefäß 2 in der oben beschriebenen Weise beschickt worden war, wurde der Thermostat auf 20° C erhitzt und eine Stunde lang auf dieser Temperatur gelassen. Dann wurde durch Öffnen der Hähne H 6 und H 7 soviel Luft in die Apparatur gelassen, bis das Quarzmanometer sich wieder in der Nullstellung befand, was durch das Ablesefernrohr beobachtet wurde. Nach einer halben Stunde wurde die Ablesung wiederholt. Zum dritten Male wurde nach einer weiteren halben Stunde abgelesen. Hatte sich der Druck während dieser Zeit nicht verändert, so wurde auf 25° C erwärmt und in genau der gleichen Weise verfahren; ebenso bei 30, 35 und 40° C.

An eine Meßreihe mit stufenweise steigenden Temperaturen schloß sich jeweils eine zweite mit stufenweise gesenkten Temperaturen. Dabei wurde folgendermaßen verfahren:

Nachdem die letzte Ablesung bei 40° C gemacht worden war, wurde der Thermostat auf etwa 34° C abgekühlt, etwa eine Viertelstunde bei dieser Temperatur belassen, dann auf 35° C erwärmt. Der Thermostat wurde, genau wie bei den Messungen mit steigenden Temperaturen, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen, bevor die erste Ablesung vorgenommen wurde. Nach je einer halben Stunde wurde dann zum zweiten und zum dritten Male abgelesen. Entsprechend wurde dann bei 30, 25 und 20° C verfahren. Nach Beendigung der Meßreihe wurde das Oleum erneut eingefroren, um festzustellen, ob die Apparatur dicht gehalten hatte. Undichtigkeiten hätten sich dadurch zeigen müssen, daß sich nach der Messung der ursprüngliche Druck von etwa 10 mm Hg nicht wieder eingestellt hätte.

Nach dieser Kontrolle wurde in der oben geschilderten Weise erneut eine Messungsreihe bei steigenden Temperaturen und eine bei fallenden Temperaturen vorgenommen. Nach erneutem Einfrieren und Kontrollieren des Ausgangsdruckes wurde dann noch eine dritte Messungsreihe bei steigenden und bei fallenden Temperaturen angeschlossen.

Soweit in einzelnen Fällen abweichend von der vorstehend angegebenen Arbeitsweise verfahren wurde, ist es jeweils angegeben.

D. MESSUNGEN.

Es wurde zuerst das Quarzmanometer geeicht. Dabei wurde so verfahren, daß bis zu einem Druck von 30 mm Hg die Ausschläge des Zeigers mit dem Stand des Quecksilbermanometers verglichen wurden. Bis zu diesen Drucken entsprach 1 mm Hg = $^1/_{10}$ Skalenteil Zeigerausschlag, bezogen auf die Skala des Okularmikrometers.

Dann wurde das Meßgefäß mit etwa 12 ccm gasfreiem, doppelt destilliertem Wasser gefüllt und der Dampfdruck des Wassers beim Tripelpunkt und bei den Meßtemperaturen beobachtet. Bei diesen Messungen wurde vor Beginn des Versuchs nach Abkühlung des Wassers auf die Temperatur des Kältebades die Apparatur vollkommen evakuiert. Nachdem in dieser Weise festgestellt worden war, daß die Apparatur einwandfrei arbeitete, wie aus den in Tabelle 1 gebrachten Daten hervorgeht, wurden die Messungen am Oleum begonnen.

Tabelle 1.

Eichmessungen mit destilliertem Wasser.

Temperatur °C	Meßreihe I	II	III	Mittelwert	L. B.-wert
0	4,5	3,7	5,0	4,4	4,6
20	16,8	17,0	17,9	17,2	17,5
25	23,0	23,5	24,0	23,5	23,8
30	31,7	32,0	32,1	31,9	31,8
35	42,0	42,4	42,3	42,2	42,2
40	54,9	55,1	55,5	55,2	55,3

In der Tabelle 1 sind in den Meßreihen I, II und III die Drucke in mm Hg eingetragen. Unter L. B.-Wert sind die Sättigungsdrucke des Wassers eingetragen, wie sie im Landolt-Börnstein[12] angegeben sind.

Die Ergebnisse der Messungen an der rauchenden Schwefelsäure sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die in der Tabelle (S. 18/19) verzeichneten Drucke stellen die abgelesenen Werte dar, unter Abzug des vor Beginn der Messungsreihen in der Apparatur herrschenden Luftdruckes.

Zu den einzelnen Versuchsreihen ist folgendes zu bemerken:

I. Konzentration des Oleum: 11,1% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 9,8 mm. Nach der Entfernung des Kältebades erwies sich das Oleum als nicht kristallisiert, sondern bildete eine klar durchsichtige, glasig erstarrte Masse. Bei steigender Temperatur trat zunächst Kristallisation ein; bei weiterem Ansteigen erfolgte Schmelzen. Bei 20° C war die Masse vollkommen flüssig.

II. Konzentration des Oleum: 21,5% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 9,9 mm. Nach Entfernung des Kältebades war das Oleum eine klar durchsichtige, glasig erstarrte Masse. Bei steigender Temperatur trat zunächst Kristallisation ein und bei weiterem Ansteigen ein Auftauen. Bei 20° C war trotz mehrstündigen Wartens keine restlose Verflüssigung zu erzielen. Vielmehr bildete sich eine Flüssigkeit, in der sich eine schleimig wolkige Masse befand. Auch bei 25° trat, obgleich bei dieser Temperatur nochmals mehrere Stunden gewartet wurde, keine vollständige Verflüssigung ein. Erst bei 30° entstand eine klare Schmelze. Bei den Messungen, die mit abnehmender Temperatur angestellt wurden, bildete das Oleum im ganzen Meßbereich eine klare Flüssigkeit. Bei den Wiederholungen der Versuche nach erneutem Einfrieren im Kältebad zeigten sich genau die gleichen Erscheinungen. Auch die Dampfdrucke, die gefunden wurden, waren bei den drei Versuchsreihen innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen, und zwar nicht nur bei den Messungen mit abnehmender Temperatur, sondern auch bei den mit steigender Temperatur ausgeführten.

III. Konzentration des Oleum: 26,5% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 9,9 mm. Nach Entfernung des Kältebades war das Oleum eine klar durchsichtige, glasig erstarrte Masse. Bei steigender Temperatur trat

[12] Landolt-Börnstein: Hauptwerk Bd. II, 1316 f.

zunächst Kristallisation ein und bei weiterem Ansteigen ein Auftauen. Erst bei 30° waren die letzten Reste der wolkigen Massen vollständig verschwunden. Bei den Messungen, die mit abnehmender Temperatur gemacht wurden, bildete das Oleum eine klare Flüssigkeit.

IV. Konzentration des Oleum: 39,9% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 10,0 mm. Nach Entfernung des Kältebades bildete das Oleum eine klar durchsichtige, glasig erstarrte Masse. Erst bei 40° waren die letzten Reste der wolkigen Massen vollständig verschwunden. Bei den Messungen, die mit abnehmender Temperatur gemacht wurden, bildete das Oleum über den ganzen Meßbereich eine klare Flüssigkeit.

V. Konzentration des Oleum: 46,2% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 10,2 mm. Nach Entfernung des Kältebades bildete das Oleum eine klar durchsichtige, glasig erstarrte Masse. Erst bei 40° waren die letzten Reste der wolkigen Massen vollständig verschwunden. Bei den Messungen, die bei absteigender Temperatur gemacht wurden, bildete das Oleum über den ganzen Meßbereich eine klare Flüssigkeit.

VI. Konzentration des Oleum: 54,2% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 9,8 mm. Nach Entfernung des Kältebades war das Oleum zu einer klar durchsichtigen, glasigen Masse erstarrt. Erst bei 35° waren die letzten Reste der wolkigen Massen vollständig verschwunden. Bei den Messungen mit absteigender Temperatur bildete das Oleum über den ganzen Meßbereich eine klare Flüssigkeit.

VII. Konzentration des Oleum: 63,0% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 10,2 mm. Nach Entfernung des Kältebades war das Oleum zu einer klar durchsichtigen, glasigen Masse erstarrt. Erst bei 35° waren die letzten Reste der wolkigen Massen vollständig verschwunden. Bei den Messungen mit absteigender Temperatur bildete das Oleum über den ganzen Meßbereich eine klare Flüssigkeit.

VIII. Konzentration des Oleum: 71,5% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 10,0 mm. Bei Entfernung des Kältebades bildete das Oleum eine klar durchsichtige, glasig erstarrte Masse. Erst bei 40° waren die letzten Reste der wolkigen Massen vollständig verschwunden. Bei den Messungen mit absteigender Temperatur bildete das Oleum über den ganzen Meßbereich eine klare Flüssigkeit. Bei einem Meßpunkt (30°, in der Tabelle 2 mit * bezeichnet) wurde die Temperatur nach der letzten Ablesung noch weitere zwölf Stunden konstant gehalten, ohne daß eine Änderung bemerkt werden konnte.

IX. Konzentration des Oleum: 84,0% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 11,8 mm. Das Oleum kristallisierte sofort nach Entfernung des Kältebades. Während der Messungen schmolz das Oleum nicht vollständig, sondern bildete eine schleimige Gallerte auch bei 40°. Beim Abkühlen war bis hinunter auf 30° keine äußerlich erkennbare Änderung in der Beschaffenheit der schleimigen Masse festzustellen. Bei 25° dagegen war dieselbe vollständig erstarrt.

X. Konzentration des Oleum: 97,5% freies SO_3. Luftdruck in der Apparatur: 10,2 mm. Bei der Entfernung des Kältebades erwies sich das Oleum als von vornherein kristallin erstarrt. Während der Messungen

Tabelle 2.

Dampfdrucke der rauchenden Schwefelsäure.

Versuchsreihe	Nr.	% SO_3 frei Konzentration	20° C mm Hg	25° C mm Hg	30° C mm Hg	35° C mm Hg	40° C mm Hg	35° C mm Hg	30° C mm Hg	25° C mm Hg	20° C mm Hg	Bemerkungen
1	1 a	11,1	10,8	14,5	14,7	16,7	22,0	21,0	17,8	15,0	12,1	Bei 20° C alles
	1 b	11,1	11,9	13,9	15,9	17,0	23,0	20,2	17,8	14,2	11,6	geschmolzen.
	1 c	11,1	11,5	13,6	14,3	17,0	22,6	20,0	18,5	14,2	11,0	
	Mittel		11,4	14,0	15,0	16,9	22,5	20,4	18,0	14,5	11,6	
2	2 a	21,5	17,0	19,0	24,0	28,4	33,2	32,2	31,6	24,9	20,5	E: Bei 30° C alles
	2 b	21,5	17,9	18,8	24,9	27,9	32,5	32,0	31,0	24,0	20,3	geschmolzen.
	2 c	21,5	18,3	19,3	24,6	27,6	32,7	31,9	31,0	24,9	21,1	A: fl. über den ganzen
	Mittel		17,7	19,0	24,5	28,0	32,8	32,0	31,2	24,6	20,6	Meßbereich.
3	3 a	26,5	17,4	19,0	24,8	28,5	30,8	31,0	29,3	24,8	21,8	E: Bei 30° C vollkommen
	3 b	26,5	18,6	19,7	26,5	29,0	32,8	30,0	29,7	25,0	20,8	geschmolzen.
	3 c	26,5	20,0	20,6	24,9	30,0	32,5	32,8	31,0	26,3	21,0	A: fl. über den ganzen
	Mittel		18,7	19,8	25,4	29,2	32,0	31,3	30,0	25,4	21,2	Meßbereich.
4	4 a	39,9	20,2	21,8	26,0	31,6	43,8	37,6	33,2	31,7	29,0	E: Bei 40° C vollkommen
	4 b	39,9	21,9	22,0	26,9	30,0	42,0	37,8	34,0	32,7	28,8	geschmolzen.
	4 c	39,9	20,2	23,0	27,9	29,9	44,6	36,0	35,3	31,0	30,5	A: fl. über den ganzen
	Mittel		20,8	22,3	26,9	30,5	43,5	37,1	34,2	31,8	29,4	Meßbereich.
5	5 a	46,2	20,5	29,4	39,0	47,9	55,9	53,9	46,2	35,9	33,0	E: Bei 40° C vollkommen
	5 b	46,2	21,7	28,0	38,0	47,2	54,5	54,4	44,8	36,5	33,5	geschmolzen.
	5 c	46,2	21,0	27,9	39,7	47,3	56,8	52,1	44,7	37,4	34,7	A: fl. über den ganzen
	Mittel		21,1	28,4	38,9	47,5	55,7	53,4	45,2	36,6	33,7	Meßbereich.

6	6 a	54,2	86,2	89,9	108,6	141,8	198,7	153,5	126,1	99,2	89,6	E: Bei 35° C vollkommen
	6 b	54,2	87,4	89,0	109,9	145,1	197,9	154,7	127,6	110,2	88,4	geschmolzen.
	6 c	54,2	88,1	88,3	106,9	143,5	201,2	155,2	130,4	101,0	88,8	A: fl. über den ganzen
	Mittel		87,2	89,0	108,5	143,5	199,1	154,5	128,0	100,1	88,9	Meßbereich.
7	7 a	63,0	84,3	92,0	115,6	162,0	216,0	166,1	138,2	103,3	87,0	E: Bei 35° C vollkommen
	7 b	63,0	85,3	91,8	114,1	163,5	217,0	165,0	139,3	105,6	88,0	geschmolzen.
	7 c	63,0	85,7	93,4	114,8	164,7	218,0	164,8	137,5	105,9	88,3	A: fl. über den ganzen
	Mittel		85,1	92,3	114,8	163,4	217,0	165,2	138,3	104,9	87,8	Meßbereich.
8	8 a	71,5	88,3	109,7	154,6	203,9	268,7	216,5	160,8	123,9	95,9	E: Bei 40° C vollkommen
	8 b	71,5	87,2	111,9	151,9	206,7	267,6	218,8	*158,7	123,2	95,1	geschmolzen.
	8 c	71,5	88,3	113,6	151,2	205,1	268,4	216,3	158,0	124,8	94,7	A: fl. über den ganzen
	Mittel		87,9	111,8	152,6	205,2	268,2	217,2	159,2	124,0	95,2	Meßbereich.
9	9 a	84,0	146,0	218,2	302,1	412,4	552,0	421,7	321,4	241,9	165,0	E: Kein vollständiges
	9 b	84,0	147,4	216,5	300,1	414,9	554,1	417,4	323,9	242,8	165,9	Schmelzen.
	9 c	84,0	148,0	215,8	298,8	416,0	556,2	419,3	325,0	244,1	164,6	A: Erstarrt bei 25° C.
	Mittel		147,1	216,8	300,9	414,2	554,1	419,5	323,4	242,9	165,2	
10	10 a	97,5	166,0	244,9	350,3	462,1	597,9	468,6	367,8	276,0	191,4	E: Kein vollständiges
	10 b	97,5	165,0	248,0	346,7	457,7	596,4	467,2	369,7	275,2	194,0	Schmelzen.
	10 c	97,5	167,6	249,4	348,2	459,4	600,2	464,8	371,7	274,2	191,0	A: Bei 25° C vollständig
	Mittel		166,2	247,4	348,4	459,7	597,8	466,9	369,7	275,1	192,0	erstarrt.

taute es zu einer schleimigen Gallerte auf, die selbst bei 40° nicht zu einer einheitlich klaren Flüssigkeit schmolz. Bei den Messungen mit abnehmender Temperatur war es bei 25° wieder vollständig kristallin.

In den Figuren 1 bis 10 (am Ende der Arbeit) sind für die verschiedenen untersuchten Konzentrationen des Oleum die Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In jedem dieser Diagramme verbindet die untere Kurve die bei steigender, die obere die bei abnehmender Temperatur gemessenen Dampfdrucke.

III. Besprechung der Versuchsergebnisse.

In den Figuren 11 bis 15 (am Ende der Arbeit) sind die bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Dampfdrucke in Abhängigkeit von dem SO_3-Gehalt des Oleum dargestellt. Unter SO_3-Gehalt wird hier immer der Gehalt an „freiem SO_3" verstanden, d. h. die Anteile SO_3 in einem Gemisch von SO_3 und H_2SO_4.

Für die Beantwortung der Frage, die den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildete, sind in erster Linie die Ergebnisse von Interesse, die bei den Dampfdruckmessungen bei sinkender Temperatur erhalten wurden; denn diese beziehen sich, wenn man von den beiden höchsten untersuchten Konzentrationen absieht, durchweg und bei den beiden höchsten Konzentrationen auch noch im größten Teil des Kurvenverlaufs auf die Dampfdrucke, die das System im flüssigen Zustande besitzt. Das Abblasen der Nebel wurde, soweit es sich um Oleumgemische handelte, die bei der Versuchstemperatur im stabilen Zustand kristallin sind, aus den unterkühlten Flüssigkeiten vorgenommen.

Die auf Grund der eigentümlichen Abhängigkeit der Absorbierbarkeit der Nebel ausgesprochene Vermutung, daß in den Dampfdruckkurven des Oleum in der Nähe eines Gehaltes von 45%igem freien SO_3, d. h. in der Nähe des Gebiets, in welchem die Zusammensetzung des Oleum der Formel $H_2S_2O_7$ entspricht, eine Besonderheit auftreten würde, wird durch die Dampfdruckmessungen bestätigt.

Bei allen von mir untersuchten Temperaturen steigen oberhalb etwa 46% die sich auf das flüssige Oleum beziehenden Dampfdruckkurven (in den Abbildungen 11 bis 15 mit A bezeichnet) plötzlich steil an, während sie in dem vorangehenden Gebiet, d. h. bei den niederen Konzentrationen, ziemlich flach verlaufen. Eigentümlicherweise verlaufen in dem Gebiet zwischen etwa 54 und 71% SO_3 die Dampfdruckkurven noch einmal verhältnismäßig flach, um oberhalb der letztgenannten Konzentration wieder stark anzusteigen. Die Abflachung in diesem zweiten Gebiet tritt besonders ausgeprägt in der sich auf die niedrigste Temperatur, nämlich 20°, beziehenden Dampfdruckkurve in Erscheinung; mit steigender Temperatur prägt sich diese zweite Abflachung in immer schwächerem Maße aus. Ihr Gebiet engt sich mit zunehmender Temperatur mehr und mehr ein. Jedoch ist auch an der sich auf die Temperatur von 40° beziehenden Dampfdruckkurve die zweite Abflachung noch deutlich erkennbar.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß die experimentellen Werte von Wilke, die er für die Teilchenradien in Abhängigkeit von dem SO_3-Gehalt des Oleum, aus dem die Nebel abgeblasen wurden, gefunden hat, eine Kurve liefern, die nicht nur bei 45% SO_3, sondern auch in der Gegend von 60% SO_3 eine Spitze nach unten hin aufweist. (Vgl. Dissertation Wilke, S. 25, Fig. 5.) Allerdings ist diese Spitze weniger ausgeprägt als die Spitze bei 45%, und Wilke betrachtet sie daher als nicht sicher außerhalb der Versuchsfehler liegend. Jedoch kann wohl angenommen werden, daß, wenn die erste von Wilke in der Teilchengrößenkurve beobachtete Spitze mit dem von mir festgestellten eigentümlichen Verlauf der Dampfdruckkurve des Oleum in der Gegend von 45% SO_3 im Zusammenhang steht, auch ein Zusammenhang besteht zwischen der zweiten Spitze, deren Vorhandensein seine Messungsergebnisse andeuten, und der zweiten, eigentümlichen Gestaltsänderung der Dampfdruckkurve, die ich beobachten konnte. Daß die zweite Spitze in der Kurve der Teilchenradien weniger ausgeprägt in Erscheinung tritt als die erste, steht durchaus im Einklang mit meinem Befund, nach welchem die Gestaltsänderung der Dampfdruckkurve, die in dem Gebiete in der Gegend von 71% auftritt, weniger ausgeprägt ist als die Gestaltsänderung in der Gegend von 45%. Im Zusammenhang hiermit ist auch der Befund Wilkes von Interesse, daß die Sedimentationskurve der Schwefelsäurenebel bei „denjenigen Nebeln, die aus 45%igem und aus hochkonzentriertem (71 bis 81% SO_3) Oleum abgeblasen werden"[13], gegenüber den Sedimentationskurven der durch Abblasen aus Oleum von anderen Konzentrationen erzeugten Nebel Anomalien aufweisen, die deutlich außerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen.

Es liegt nahe, den plötzlichen Abfall des Dampfdruckes in dem Gebiet zwischen 54 und 46% SO_3 (vgl. die Abbildungen 11 bis 15) mit der Existenz der Pyroschwefelsäure in Verbindung zu bringen. Der Formel $H_2S_2O_7$ entspricht stöchiometrisch ein Gehalt von 44,93% „freiem SO_3". Besteht diese Annahme zu Recht, so liegt es nahe, den steilen Abfall der Dampfdruckkurve oberhalb 71% SO_3 in Verbindung mit dem ihm vorausgehenden flachen Verlauf der Dampfdruckkurve mit der Existenz einer zweiten Verbindung zwischen SO_3 und H_2SO_4 in Zusammenhang zu bringen. In der Literatur wird die Existenz einer Verbindung $H_2S_4O_{13}$ bzw. H_2SO_4, 3 SO_3 diskutiert[14], deren Zusammensetzung stöchiometrisch 71,02% „freiem SO_3" entsprechen würde. Nimmt man an, daß außer der Verbindung $H_2S_2O_7$ eine Verbindung $H_2S_4O_{13}$ oder eine solche von ähnlicher Zusammensetzung in dem System auftritt, so läßt sich der Verlauf der Dampfdruckkurven in Abhängigkeit vom SO_3-Gehalt des Oleum folgendermaßen deuten:

Dabei beschränke ich die Betrachtung zunächst auf die flüssigen Systeme.

Durch Zumischen von H_2SO_4 muß naturgemäß der Dampfdruck des SO_3 sinken und zwar um so stärker, je mehr die Menge der zugesetzten

[13] Wilke: a. a. O., S. 22.

[14] Abegg: Handbuch der anorg. Chem., Bd. 4, 1, 1, S. 473. Vgl. hierzu auch Weber: Pogg. Ann. 159, 313 (1876).

H_2SO_4 anwächst. Was man in den an SO_3 reichen Systemen mißt, ist mithin der durch Zusatz eines Lösungsmittels erniedrigte Dampfdruck des freien Schwefeltrioxyds. Der Verlauf der Dampfdruckkurve zwischen 97,5 und 71,5% entspricht dem auf Grund dieser Annahme zu erwartenden. Unterhalb 71,02% wird jedoch, wenn man die Existenz einer Verbindung mit der diesem SO_3-Gehalt entsprechenden Zusammensetzung annimmt, nicht mehr der Dampfdruck des gelösten SO_3, sondern der Dissoziationsdruck der genannten Verbindung gemessen. Es ist zu erwarten, daß dieser in Abhängigkeit von der Konzentration einen anderen Verlauf zeigt, als der Dampfdruck der Lösung des freien SO_3, und zwar wird, je niedriger der Dissoziationsdruck der in Rede stehenden Verbindung ist, um so weniger dieser von dem Zusatz einer SO_3-ärmeren Verbindung mit noch niedrigerem SO_3-Dampfdruck beeinflußt werden. Demgemäß verläuft die Kurve in diesem Teil, d. h. zwischen 71,5 und etwa 54% um so flacher, je weiter man mit der Temperatur heruntergeht. Geht man endlich zu Systemen über, deren SO_3-Gehalt zur Bildung der SO_3-reicheren Verbindung nicht mehr ausreicht, d. h. zu Systemen mit einer der Pyroschwefelsäure H_2SO_4, SO_3 entsprechenden Zusammensetzung, so mißt man, da die SO_3-reichere Verbindung verschwunden ist, den Dampfdruck der Pyroschwefelsäure.

Die Diagramme Figur 11 bis 15 zeigen, daß der Dampfdruck der SO_3-reicheren Verbindung zwischen etwa 54 und 46% SO_3 schnell auf denjenigen der Pyroschwefelsäure absinkt. Bemerkenswert ist dabei, daß dieses Absinken auch bei höherer Temperatur (40°) noch sehr deutlich erfolgt, während der Übergang der Dampfdruckkurve der SO_3-Lösung in die der zweiten in dem System auftretenden Verbindung ($H_2S_4O_{13}$?) sich mit steigender Temperatur erheblich zu verwischen beginnt. Geht man zu Systemen über, in denen Gemische von $H_2S_2O_7$ und H_2SO_4 vorliegen, so findet man, entsprechend wie in den Gemischen aus $H_2S_4O_{13}$(?) und $H_2S_2O_7$, der SO_3-Dampfdruck bzw. -Dissoziationsdruck sich mit steigendem Zusatz der nicht flüchtigen Komponente nur wenig weiter erniedrigt. Daß an und für sich eine solche Erniedrigung eintreten muß, ergibt sich ohne weiteres aus dem Massenwirkungsgesetz, nach welchem durch Zusatz von H_2SO_4 das Gleichgewicht der thermischen Dissoziation:

$$H_2S_2O_7 \rightleftharpoons H_2SO_4 + SO_3$$

von rechts nach links verschoben werden muß.

Die von mir gefundenen Dampfdruckkurven würden also mit der Annahme der Existenz einer zweiten Verbindung zwischen H_2SO_4 und SO_3 in gutem Einklang stehen und dabei gleichzeitig zeigen, daß die SO_3-reichere Verbindung wesentlich geringere Stabilität als die Verbindung H_2SO_4/SO_3, die Pyroschwefelsäure, besitzen muß.

In den im bisherigen Schrifttum veröffentlichten Dampfdruckkurven des Systems H_2SO_4/SO_3 treten die von mir beobachteten Wendepunkte in der Dampfdruckkurve in der Abhängigkeit vom SO_3-Gehalt nicht in Erscheinung. Bei den Messungen von Knietsch ist dies zum Teil darin begründet, daß bei niedrigen Temperaturen die Druckmessungen nach der von ihm angewandten Methode für niedrige Drucke zu ungenau

sind, um Abweichungen der Kurven vom normalen Verlauf in Erscheinung treten zu lassen. Bei den höheren Temperaturen ist wahrscheinlich die Dissoziation der Pyroschwefelsäure und erst recht diejenige der SO_3-reicheren Verbindung schon zu groß, um auf den Verlauf der Dampfdruckkurve noch einen deutlichen Einfluß auszuüben. Bemerkenswert ist es allerdings, daß, wenn man die Logarithmen der von Knietsch gemessenen Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Koordinatensystem einträgt, man ebenso, wie bei meinen Messungen eine deutliche Abweichung vom gradlinigen Verlauf bei den niedrigeren Temperaturen erhält. Durch McDavid wurden die Wendepunkte in den Kurven, die die Konzentrationsabhängigkeit des Dampfdrucks wiedergeben, aus dem Grunde nicht aufgefunden, weil sich dessen Messungen von 0 bis 42% „freies SO_3" erstreckt haben.

Die Tatsache, daß die von mir bei sinkender Temperatur vorgenommenen Messungen stets deutlich höhere Dampfdruckwerte ergaben, als die bei steigender Temperatur vorgenommenen, könnte man zunächst geneigt sein darauf zurückzuführen, daß sich die ersteren auf unterkühlte Flüssigkeiten, d. h. also auf instabile Systeme beziehen. Daß jedoch hierin nicht die Erklärung für die Dampfdruckunterschiede zu suchen ist, ergibt sich daraus, daß dieselbe Erscheinung auch in den Fällen gefunden wurde, in denen die betreffenden Systeme im flüssigen Zustande stabil sind. So war beispielsweise das Oleum von der Konzentration 21,5%, dessen Schmelzpunkt nach Knietsch bei etwa —9° C liegt, bei 30° C vollkommen flüssig, gleichgültig, ob dieser Punkt von höheren oder niederen Temperaturen her erreicht wurde. Gleichwohl wies die klare Flüssigkeit bei den mit ansteigender Temperatur ausgeführten Dampfdruckmessungen nur einen Dampfdruck von 24,5 mm, dagegen bei den mit sinkender Temperatur ausgeführten Messungen einen solchen von 31,2 mm Hg auf (vgl. Tabelle 2 und Figur 2). Auch findet man, wenn man die Abbildungen 11 bis 15 betrachtet und mit den in der Tabelle 2 verzeichneten Bemerkungen über den Aggregatzustand vergleicht, keine Hinweise darauf, daß der Aggregatzustand auf den hier in Rede stehenden auffallenden Unterschied zwischen den Dampfdruckwerten bei steigender und bei sinkender Temperatur in Beziehung steht. Theoretisch muß natürlich eine Abhängigkeit zwischen dem Aggregatzustand und dem Dampfdruck bei vom Schmelzpunkte differierenden Temperaturen vorliegen; aber diese Abhängigkeit scheint nicht so groß zu sein, daß sie bei den vorliegenden Messungen in Erscheinung treten konnte. Daß es sich um unvollständige Einstellung der Dampfdruckgleichgewichte im gewöhnlichen Sinne gehandelt haben kann, erscheint ausgeschlossen; denn sowohl bei den Messungen mit ansteigender wie bei den mit abnehmender Temperatur hatten sich die für die betreffende Temperatur unter Berücksichtigung der Richtung, in der gemessen wurde, charakteristischen Dampfdrucke jeweils nach spätestens einer Stunde eingestellt, ohne daß im Verlauf von weiteren zwei Stunden eine Änderung beobachtet werden konnte. In einem Fall wurde (bei dem System mit 71,5% SO_3) nach der ersten Messung, die nach einer Stunde ausgeführt wurde, die Temperatur (30°) noch zwölf weitere Stunden konstant gehalten, ohne daß eine Änderung des Dampfdrucks beobachtet werden konnte.

Es ist bekannt, daß das reine Schwefeltrioxyd sich infolge des Auftretens in verschiedenen Modifikationen, die miteinander Mischkristalle bilden und sich unter gewissen Bedingungen in endlichen Zeiten nicht ineinander umwandeln, wie ein chemisch nicht einheitlicher Stoff verhalten und sich z. B. durch fraktionierte Destillation in Anteile von verschiedenen Dampfdrucken zerlegen lassen kann[15]. Es hängt dies damit zusammen, daß die SO_3-Molekeln miteinander unter Bildung höherer Molekeln von verschiedenen Strukturen zusammentreten können, wie sich z. B. durch Beobachtung von Ramanspektren[16] hat feststellen lassen. Daß im flüssigen Zustand in einem einheitlichen Stoff Molekelaggregate verschiedener Art nebeneinander vorliegen, ist eine häufig beobachtete Erscheinung. Die Besonderheit, die beim SO_3 und soweit bekannt, nur bei einer beschränkten Anzahl von anderen Stoffen vorliegt, ist die, daß sich zwischen diesen verschiedenen Molekelarten nicht momentan oder mit großer Geschwindigkeit das der jeweiligen Temperatur entsprechende Gleichgewicht einstellt, sondern daß unter gewissen Umständen die Einstellung eines solchen Gleichgewichts stark verzögert oder sogar mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit erfolgt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die von mir an dem System H_2SO_4/SO_3 beobachtete Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Vorbehandlung, d. h. davon, ob das System vor der Messung des Dampfdrucks bei einer bestimmten Temperatur einer niedrigeren oder einer höheren Temperatur ausgesetzt war, auf die verzögerte Einstellung des Gleichgewichts zwischen verschiedenen in der Schmelze nebeneinander vorliegenden Molekelarten zurückzuführen ist. Auch die Beobachtung, daß beim Erwärmen der meisten H_2SO_4-SO_3-Gemische weit oberhalb der Schmelztemperatur ein restloses Schmelzen bei stundenlangem, ja selbst bei tagelangem Erwärmen nicht eintrat, vielmehr ein Teil ungeschmolzen hinterblieb, so daß das Verhalten ganz dem eines durch eine schwer schmelzbare Verunreinigung Beimengung verunreinigten Stoffes entsprach, obgleich nach Ausweis der Analyse der Stoff vollkommen rein war, dürfte mit der Komplexität (im Sinne von Smits) des in dem betreffenden Falle nur teilweise schmelzenden festen Stoffes zusammenhängen.

[15] Vgl. Smits: Die Theorie der Komplexität und der Allotropie, S. 204—250.
[16] Gerding und Mitarbeiter: Z. f. phys. Chem. (B) 35, 193 (1937).

IV. Zusammenfassung.

1. Die Dampfdrucke des Systems H_2SO_4/SO_3 wurden bei den Temperaturen 20, 25, 30, 35 und 40° C bestimmt.

2. Es wurde gefunden, daß, wenn man die Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Konzentration aufträgt, man Kurven mit mehreren Wendepunkten erhält. Der Verlauf dieser Kurven läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß in dem System zwei Verbindungen zwischen H_2SO_4 und SO_3 auftreten, nämlich die Verbindung $H_2S_2O_7$ und eine SO_3-reichere Verbindung, vielleicht von der Formel $H_2S_4O_{13}$.

3. Durch die vorliegende Arbeit wird die von R e m y und Mitarbeitern auf Grund der Studien der Absorption von Schwefelsäurenebeln ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß die Existenz der Verbindung $H_2S_2O_7$ auf den Verlauf der Dampfdruckkurve des Oleum bei Temperaturen unterhalb 40° von Einfluß ist. Auch die von mir auf die Existenz einer SO_3-reicheren Verbindung zurückgeführte Eigentümlichkeit im Verlauf der Dampfdruckkurve steht mit den bei Schwefelsäurenebeln beobachteten Erscheinungen im Einklang.

4. Es wurde gefunden, daß das System H_2SO_4/SO_3 höhere Dampfdrucke besitzt, wenn man die Dampfdruckmessungen bei sinkender, als wenn man sie bei steigender Temperatur ausführt, und zwar unabhängig vom Aggregatzustand. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß diese Erscheinung mit der hauptsächlich von A. S m i t s studierten „Komplexität" mancher aus chemisch einheitlichen Stoffen gebildeter Systeme im Zusammenhang steht.

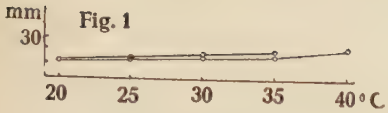


Fig. 1

11,1% SO_3

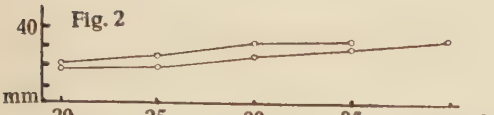


Fig. 2

21,5% SO_3

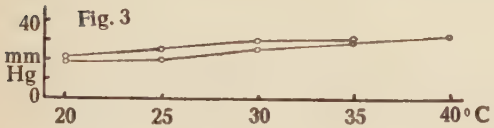


Fig. 3

26,5% SO_3

Fig. 4

39,9% SO_3

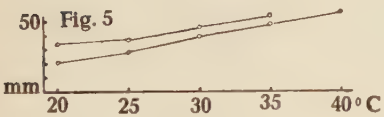


Fig. 5

46,1% SO_3

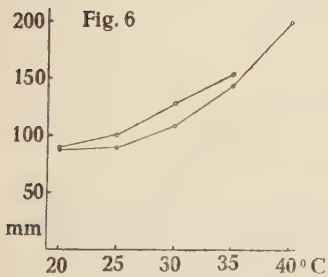


Fig. 6

54,0% SO_3

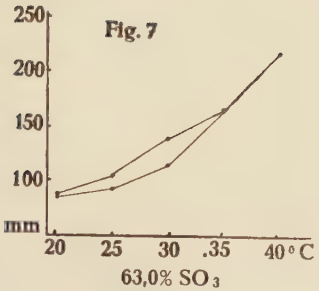


Fig. 7

63,0% SO_3

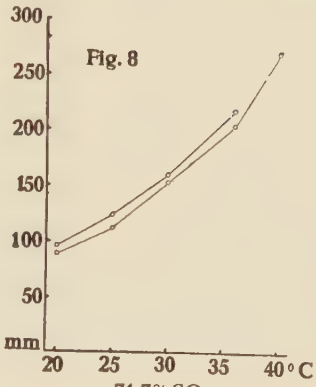


Fig. 8

71,7% SO_3

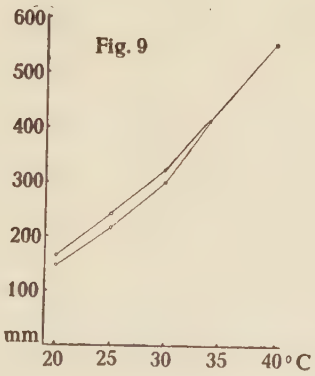


Fig. 9

84,0% SO_3

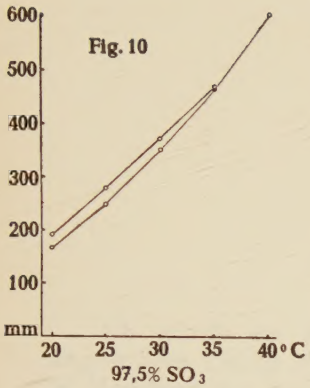
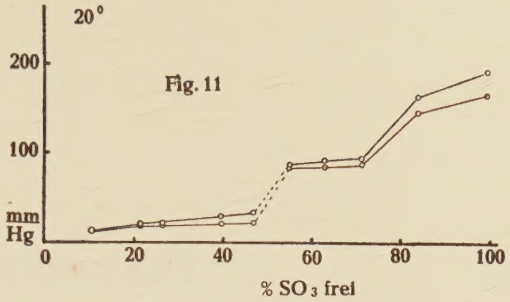
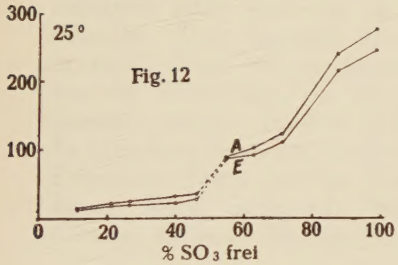
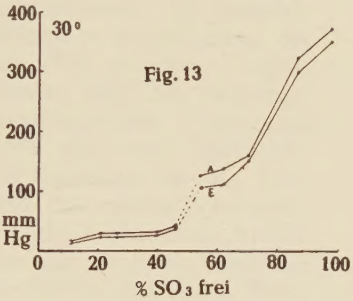
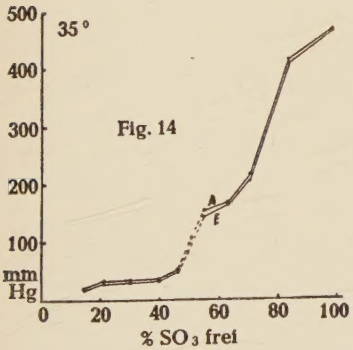


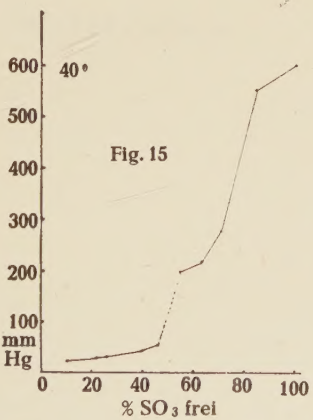
Fig. 10
600
500
400
300
200
100
mm
20
25
30
35
40° C
97,5% SO3


20°
Fig. 11
200
100
mm
Hg
0
20
40
60
80
100
% SO3 frei


300
25°
Fig. 12
200
100
A
E
0
20
40
60
80
100
% SO3 frei


400
30°
Fig. 13
300
200
100
mm
Hg
A
E
0
20
40
60
80
100
% SO3 frei


500
35°
Fig. 14
400
300
200
100
mm
Hg
A
E
0
20
40
60
80
100
% SO3 frei


600
40°
Fig. 15
500
400
300
200
100
mm
Hg
0
20
40
60
80
100
% SO3 frei

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 26. Juli 1913 als Sohn des Versicherungsangestellten Georg Meins in Hamburg geboren. Ich besuchte in Hamburg die Realschule in Rothenburgsort, anschließend die Oberrealschule St. Georg, die ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Sommer-Semester 1932 bis Sommer-Semester 1934 studierte ich an der Hamburgischen Universität Chemie. Dort bestand ich im Juli 1934 das erste Verbandsexamen. Vom Winter-Semester 1934/35 besuchte ich die Universität Würzburg, wo ich im Mai 1936 das zweite Verbandsexamen ablegte. Im Juni 1936 begann ich die vorliegende Arbeit. In Hamburg besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten: Frers, Jantzen, Kindler, Koch, Möller, Petterson, Rabe, Remy, Rose, Schlubach, Wagner. In Würzburg: Bockemöller, Clusius, Grimm, Skraup, G. Wagner.

Walter Meins.